Rec'd PCT/PTO 21 JAN 2005

PCT/JP03/09314

庁

23.07.03

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 12 SEP 2003

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

7月24日 2002年

出

Application Number:

特願2002-215533

[ST. 10/C]:

[JP2002-215533]

出 人 Applicant(s):

ダイキン工業株式会社

PRIORITY

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office

8月28日 2003年





【書類名】

特許願

【整理番号】

JP-13524

【提出日】

平成14年 7月24日

【あて先】

特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】

C08L 27/18

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社

淀川製作所内

【氏名】

北市 雅紀

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社

淀川製作所内

【氏名】

田中 芳樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社

淀川製作所内

【氏名】

植田 豊

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社

淀川製作所内

【氏名】

岸根 充

【特許出願人】

【識別番号】

000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】

06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】

100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要



【発明の名称】 フッ素ゴム共重合体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1):

 RI_2 (1)

(式中、Rは炭素数 $1 \sim 16$ の飽和フルオロ炭化水素基もしくはクロロフルオロ炭化水素基、または炭素数 $1 \sim 3$ の炭化水素基を表す)で表されるジョウ素化合物の存在下にラジカル重合し、フッ化ビニリデン単位 $40 \sim 70$ モル%、テトラフルオロエチレン単位 $10 \sim 25$ モル%、パーフルオロメチルビニルエーテル単位 $20 \sim 35$ モル%を含み、共重合体に対して $0.05 \sim 2$ 重量%のヨウ素を含有するフッ素ゴム共重合体であって、加硫したのちの

ASTM D1329におけるTR試験においてTR70が $-20\sim-30$ \mathbb{C} 、かつフューエルC:メタノール=15:85重量比からなる混合液に40 $\mathbb{C}\times7$ 0時間浸漬したのちの体積変化率が $8\sim18$ %であるフッ素ゴム共重合体。

【請求項2】 さらに、下記一般式(2):

I ((CH₂) $_{1}$ CF₂CF₂ (O) $_{m}$) $_{n}$ (CF (CF₃) CF₂O) $_{0}$ CX=CX₂ (2)

(式中、1は $0\sim2$ の整数、mは $0\sim1$ の整数、nは $0\sim5$ の整数、oは $0\sim3$ の整数、Xはフッ素または水素である)

で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル単位を1.5モル%以下含む請求項1記載のフッ素ゴム共重合体。

【請求項3】 前記体積変化率が8~16%である請求項1または2記載のフッ素ゴム共重合体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、フッ素ゴム共重合体に関し、詳しくは、優れた耐メタノール性を有し、さらには優れた耐寒性を有する加硫物を得ることができるフッ素ゴム共重合体に関する。



【従来の技術】

フッ化ビニリデン(VdF)単位を中心としたフッ素ゴムは、その卓越した耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性および耐燃料油性などから、自動車工業、半導体工業、化学工業などの分野において、Oーリング、ホース、ステムシール、シャフトシールおよびダイヤフラムなどの形状に形成されて、広く使用されている。そのなかでも、耐薬品性と耐寒性を兼ね備えたものが要求されている。

[0003]

優れた耐寒性を有するためには、一般的にはパーフルオロメチルビニルエーテル (PMVE) が用いられているが、耐寒性と耐薬品性を両立させるのは困難である。前記両特性が改善されたものであっても、TR試験におけるTR10とTR70との差が大きく、実質的な耐寒性は不充分である。これらを両立させるには、特開平7-2947号公報に記載されているように、高価なフルオロビニルエーテルを共重合体中に10モル%以上共重合させなければならず、製造コストが高くなるため現実的ではない。

[0004]

このようにPMVE単位を含むフッ素ゴムでは、耐薬品性と耐寒性を両立した ものは実現されていないのが現状である。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、優れた耐薬品性および耐寒性を有する、PMVE単位を含む フッ素ゴム共重合体を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定量のヨウ素化合物の存在下に、特定の組成のフッ化ビニリデン(VdF)、テトラフルオロエチレン(TFE)およびパーフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)を共重合してなるフッ素共重合体が、優れた耐メタノール性を示し、良好な耐寒性を有することを見出した。

[0007]

すなわち本発明は、下記一般式(1):

 RI_2 (1)

(式中、Rは炭素数 $1\sim 16$ の飽和フルオロ炭化水素基もしくはクロロフルオロ炭化水素基、または炭素数 $1\sim 3$ の炭化水素基を表す)で表されるジョウ素化合物の存在下にラジカル重合し、フッ化ビニリデン単位 $40\sim 70$ モル%、テトラフルオロエチレン単位 $10\sim 25$ モル%、パーフルオロメチルビニルエーテル単位 $20\sim 35$ モル%を含み、共重合体に対して $0.05\sim 2$ 重量%のヨウ素を含有しするフッ素ゴム共重合体であって、加硫したのちの

ASTM D1329におけるTR試験においてTR70が $-20\sim-30$ $\mathbb C$ 、かつフューエルC(Fuel C):メタノール=15:85 重量比からなる混合液に40 $\mathbb C$ \times 70時間浸漬したのちの体積変化率が $8\sim18$ %であるフッ素ゴム共重合体に関する。

[0008]

さらに、下記一般式(2):

I ((CH₂) $_{1}CF_{2}CF_{2}$ (O) $_{m}$) $_{n}$ (CF (CF₃) $_{0}CF_{2}O$) $_{0}CX=CX_{2}$ (2)

(式中、1は $0\sim2$ の整数、mは $0\sim1$ の整数、nは $0\sim5$ の整数、oは $0\sim3$ の整数、Xはフッ素または水素である)

で表されるヨウ素含有ビニルエーテル単位を1.5モル%以下含むことが好ましい。

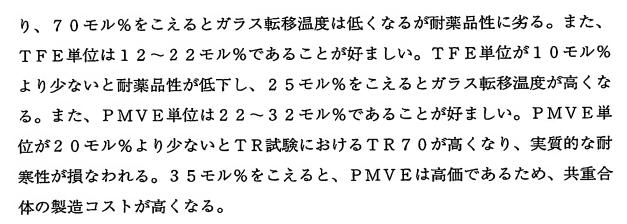
[0009]

前記体積変化率が8~16%であることが好ましい。

[0010]

【発明の実施の形態】

本発明の共重合体は、VdF、TFEおよびPMVEからなる。これらの共重合組成比は、VdF単位40~70モル%、TFE単位10~25モル%、PMVE単位20~35モル%である。特に、VdF単位は45~65モル%であることが好ましい。VdF単位が40モル%より少ないとガラス転移温度が高くな



[0011]

これらを共重合する方法は、特に限定されず、懸濁重合、乳化重合などが挙げられる。

[0012]

前記重合は、重合開始剤として、下記一般式(1)

一般式: R I₂ (1)

(式中、Rは炭素数1~16の飽和フルオロ炭化水素基もしくはクロロフルオロ 炭化水素基、または炭素数1~3の炭化水素基を表す)

で示されるジョウ素化合物の存在下に行われる。

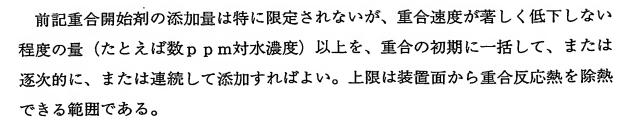
[0013]

Rとしては、ジョードメタン、1, 2ージョードエタン、1, 3ージョードパーフルオロプロパン、1, 4ージョードパーフルオロブタン、1, 3ージョードー2ークロロパーフルオロプロパン、1, 5ージョードー2、4ージクロロパーフルオロペンタン、1, 6ージョードパーフルオロヘキサン、1, 8ージョードパーフルオロオクタンなどがあげられる。なかでも、重合開始の容易性、室温で液体であるため取扱い性がよいこと、および連鎖移動性がよい点で、(CF2)4が好ましい。

[0014]

また、その他の重合開始剤として、たとえば過硫酸や過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩などを使用してもよい。

[0015]



[0016]

さらに、乳化剤、分子量調整剤、pH調整剤などを添加してもよい。分子量調整剤は、初期に一括して添加してもよいし、連続的または分割して添加してもよい。

[0017]

乳化剤としては、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性 界面活性剤などが使用でき、特にたとえばパーフルオロオクタン酸アンモニウム などのフッ素系のノニオン性界面活性剤が好ましい。添加量(対重合水)は、好 ましくは500~5000ppmである。

[0018]

分子量調整剤としては、たとえばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、コハク酸ジメチルなどのエステル類のほか、イソペンタン、イソプロパノール、アセトン、各種メルカプタン、四塩化炭素、シクロヘキサン、モノヨードメタン、1ーヨードメタン、1ーヨードーnープロパン、ヨウ化イソプロピル、ジヨードメタン、1,2ージヨードメタン、1,3ージョードーnープロパンなどがあげられる。なかでも、加硫性が良好であることから、ヨウ素化合物が好ましい。

[0019]

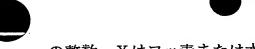
そのほか緩衝剤などを適宜添加してもよいが、その量は本発明の効果を損なわない範囲とする。

[0020]

さらに、前記共重合体は、下記一般式(2):

I ((CH₂) $_{1}CF_{2}CF_{2}$ (O) $_{m}$) $_{n}$ (CF (CF₃) $_{0}CF_{2}O$) $_{0}CX = CX_{2}$ (2)

(式中、1は $0\sim2$ の整数、mは $0\sim1$ の整数、nは $0\sim5$ の整数、oは $0\sim3$



の整数、Xはフッ素または水素である) で表されるヨウ素含有ビニルエーテル単位を含んでいることが好ましい。

[0021]

式中のnは、合成反応の容易性や重合時の反応性の点で、 $1\sim5$ であることがより好ましく、特に $1\sim3$ が好ましい。oは、同様に合成反応の容易性や重合時の反応性の点で、 $0\sim3$ であることが好ましく、特に $0\sim2$ が好ましい。

[0022]

具体的には、

- I (CF_2CF_2O) $CF = CF_2$
- I (CH₂CF₂CF₂O) CF=CF₂,
- $ICF=CF_2$
- I $(CH_2CH_2CF_2CF_2)$ $CH=CH_2$

などがあげられる。

[0023]

前記一般式(2)で表される単位の含有量は、フッ素ゴム共重合体中に1.5 モル%以下であることが好ましい。より好ましくは、0.003モル%以上、1.5モル%以下である。前記単位が1.5モル%をこえると、架橋密度が高くなりすぎるために、その成形体の破断伸びが低下する傾向にある。

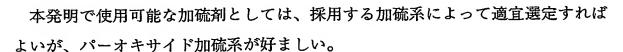
[0024]

このようにして得られた共重合体は、0.05~2重量%のヨウ素を含有している。好ましくは0.1~1.5重量%である。このヨウ素は、前記一般式(1)で表されるジョウ素化合物、および共重合体が前記一般式(2)で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル単位を含む場合にはそれによって、共重合体中に導入される。共重合体中のヨウ素が0.05重量%より少ないと、架橋密度が低くなるため、成形体が充分な破断強度を発現できなくなり、2重量%をこえると、分子量が低くなりすぎるためにゴム練り作業に支障をきたすこととなる。

[0025]

本発明のフッ素ゴム共重合体は、加硫剤などと混合され、加硫される。

[0026]



[0027]

前記パーオキサイド加硫系では、たとえば α , α' ービス(t ーブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2, 5 ージメチルー2, 5 ージ(t ーブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキサイドなどの有機過酸化物があげられる。しかしこれらに限られるものではない。

[0028]

加硫剤の配合量は共重合体100重量部に対して0.01~10重量部であり、好ましくは0.1~5重量部である。

[0029]

加硫助剤としては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N, N'ーmーフェニレンビスマレイミド、ジプロパギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェートなどがあげられる。その中でも特に好ましいのはトリアリルイソシアヌレートである。

[0030]

加硫助剤の配合量は共重合体 100 重量部に対して $0.01 \sim 10$ 重量部であり、好ましくは $0.1 \sim 5.0$ 重量部である。

[0031]

さらに通常の添加剤である充填材、加工助剤、カーボンブラック、無機充填剤 や、酸化亜鉛、酸化マグネシウムのような金属酸化物、水酸化カルシウムのよう な金属水酸化物などを本発明の目的を損なわない限り使用してもよい。

[0032]

これら調製法および加硫法は特に制限はなく、従来公知の方法が採用できる。

[0033]

また、本発明のフッ素ゴム共重合体は、下記標準配合および標準加硫条件で加硫したとき、ASTM D1329におけるTR試験においてTR70が-20~-30 $^{\circ}$ 、かつフューエルC:メタノール=15:85重量比からなる混合液



に40℃×70時間浸漬したのちの体積変化率が8~18%となる。

[0034]

ここでフューエルCとは、イソオクタンとトルエンの混合液である。

[0035]

(標準配合)

共重合体

100重量部

カーボンブラックMT-C

30重量部

トリアリルイソシアヌレート

3重量部

2. 5-ジメチル-2. 5-ジ(t-ブチルパーオキシ) ヘキサン

1. 5重量部

酸化亜鉛

3重量部

[0036]

(標準加硫条件)

プレス加硫 :160℃で10分間

オーブン加硫:180℃で4時間、または230℃で24時間

[0037]

前記TR70が-30 Cより低くなることは、VdF/TFE/PMVE 系共重合体では難しく、-20 Cをこえると、実質的な低温性が悪くなる。好ましくは、-20 C以下である。

[0038]

また、前記体積変化率が8%より小さくなることは、VdF系フッ素ゴム共重合体では難しく、18%をこえると、薬品におけるシール材料としては不充分となる。好ましくは、 $8\sim16\%$ である。

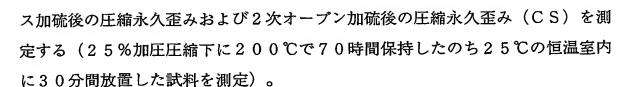
[0039]

【実施例】

評価法

<圧縮永久歪み>

下記標準配合物を下記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オーブン加硫して0-リング (P-24) を作製し、JIS-K6301に準じて、1次プレ



[0040]

(標準配合)

共重合体

100重量部

カーボンブラックMT-C

30重量部

トリアリルイソシアヌレート

3 重量部

2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ) ヘキサン

1. 5重量部

酸化亜鉛

3重量部

[0041]

(標準加硫条件)

プレス加硫 : 160℃で10分間

オーブン加硫:180℃で4時間、または230℃で24時間

[0042]

<ムーニー粘度>

ASTM-D1646およびJIS K6300に準拠して測定する。

測定機器: (株) 上島製作所製の自動ムーニー粘度計

ローター回転数:2rpm

[0043]

< 100% モジュラス (M100) >

前記標進配合物を前記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オーブン加硫 して厚さ2mmのシートとし、JIS-К6251に準じて測定する。

[0044]

<引張強さおよび伸度>

前記標準配合物を前記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オーブン加硫 して厚さ2mmのシートとし、JIS-К6251に準じて測定する。

[0045]

<硬さ(shore A)>

前記標準配合物を前記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オーブン加硫 して厚さ2mmのシートとし、JIS-K6253に準じて測定する。

[0046]

<加硫特性>

前記1次プレス加硫時にJSR型キュラストメータII型を用いて170℃に おける加硫曲線を求め、最低粘度、最高粘度、誘導時間および適正加硫時間を求 める。

[0047]

<TR試験>

ASTM D1329に準拠して行う。

[0048]

<耐薬品性(耐メタノール性)>

前記標準配合物を前記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オーブン加硫して $2 c m \times 2 c m \times$ 厚さ2 m mのシートとした。

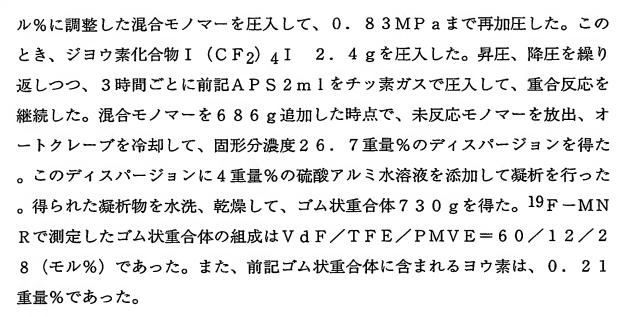
M15:前記シートをフューエルC:メタノール=85:15重量比からなる混合液に40 $\mathbb{C} \times 73$ 時間浸漬したのちの体積変化率(ΔV)を求める。

M85:前記シートをフューエルC:メタノーN=15:85重量比からなる混合液に40 $\mathbb{C} \times 70$ 時間浸漬したのちの体積変化率(ΔV)を求める。

[0049]

実施例1

攪拌装置を有する内容積 6 リットルのオートクレーブに、純水 2 リットル、乳化剤として $C_7F_{15}COONH_4$ 4 g、および p H調整剤としてリン酸水素二ナトリウム 1 2 水塩 0. 1 8 gを仕込み、系内をチッ素ガスで充分置換した。そののち、4 8 0 r p m での攪拌下に 8 0 $\mathbb C$ まで昇温し、V d F / T F E / P M V E = 5 5 / 4 / 4 1 + 1



[0050]

得られたゴム状重合体を前記評価法にしたがい評価した。結果を表1に示す。

[0051]

実施例2

重合開始時に圧入するモノマー混合物をVdF/TFE/PMVE=40/15/45(モル%)、圧降下後の再加圧に使用する混合モノマーをVdF/TFE/PMVE=57/20/23(モル%)としたこと以外は実施例 1 同様にして反応を行い、ゴム状重合体 691g を得た。19F-MNRで測定したゴム状重合体の組成はVdF/TFE/PMVE=59/18/23(モル%)であった。また、前記ゴム状重合体に含まれるヨウ素は、0.15 重量%であった。

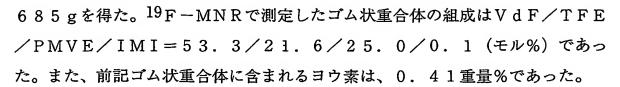
[0052]

得られたゴム状重合体を前記評価法にしたがい評価した。結果を表1に示す。

[0053]

実施例3

重合開始時に圧入するモノマー混合物をVdF/TFE/PMVE=41/1 5/44 (モル%)、圧降下後の再加圧に使用する混合モノマーをVdF/TF E/PMVE=57/20/23 (モル%)、前記混合モノマーを337g 追加した時点でジョウ素化合物 I ($CH_2CF_2CF_2O$) $CF=CF_2$ (IMI) 3.2 g を圧入したとしたこと以外は実施例 1 同様にして反応を行い、ゴム状重合体



[0054]

得られたゴム状重合体を前記評価法にしたがい評価した。結果を表1に示す。

[0055]

比較例1

[0056]

得られたゴム状重合体を前記評価法にしたがい評価した。結果を表1に示す。

[0057]

比較例2

ダイキン工業 (株) 製のフッ素ゴム共重合体 (LT302、共重合体組成: V dF/TFE/PMVE=70/10/20 (モル%)) を使用した。

[0058]

このフッ素ゴム共重合体を前記評価法にしたがい評価した。結果を表1に示す

[0059]

比較例3

デュポン社製のフッ素ゴム共重合体(GFLT、共重合体組成: VdF/TF E/PMVE=57/20/23 (モル%))を使用した。

[0060]

このフッ素ゴム共重合体を前記評価法にしたがい評価した。結果を表1に示す

[0061]



【表1】

表

230℃×24時間 57/20/23 160℃×10分 83 (121°C) 比較例3 0.43 -2395 20.2 76.7 32.6 S 0.7 8. -26-20 -1612, 1 175 લં 180°C×4時間 160℃×10分 70/10/20**比較例2** -32.0-27.0-23.070.0 71.4 -320.20 4. 20 18.2 21.2 0.6 ა მ 270 20 180℃×4時間 64/20/16 160℃×10分 -21.5-28.0-8.0 0.02 86 16.6 24.8 -280.9 72.1 18.1 4.1 235 18 14. 4 160℃×10分 180℃×4時間 53.3/21.625.0/0.1実施例3 -26.5-23.0-20.5-260.13 17.2 73.0 16.9 12.0 12.6 4.81 0.7 တ 205 62 ທ່ 180°C×4時間 160℃×10分 59/18/23-26.5-23.0実施例2 -20.012.0 5.10 0.12 18.4 72.0 11.2 -25... 3,6 25.1 ∞ 285 9 ö 180℃×4時間 160℃×10分 60/12/28 -22.5-29.0-25.0実施例1 0.14 4.78 16.6 23.6 71.4 $^{\circ}$ **~** -271.8 2.9 0.7 285 65 13. 13. 40℃×73時間 40℃×70時間 ムーニー粘度 (ML1+10、100℃) VdF/TFE/PMVE (/IMI) ガラス転移温度(℃) 中間点 (MPa) 共重合体組成 (モル%) 適正加硫時間 (分) 100%モジュラス 硬さ (shore A) 引張強さ (MPa) M15 (AV%) (% A P) 圧縮永久蚕み(%) (kg)最高粘度 (kg) 誘導時間 (分) TR50 (C) TR70 (C) TR10 (C) 耐メタノール性 オーナン
占熊 プレス 哲 提 最低粘度 伸度(%) M85 加硫条件 加硫特性 常館物性 TR試験

ページ: 15/E

[0062]

【発明の効果】

本発明によれば、特定量のヨウ素化合物の存在下に、特定の組成のフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロメチルビニルエーテルを共重合してなり、優れた耐メタノール性および耐寒性を有するフッ素ゴム共重合体を得ることができる。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 優れた耐薬品性および耐寒性を有する、PMVE単位を含むフッ素ゴム共重合体を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1):

 RI_2 (1)

(式中、Rは炭素数 $1\sim1$ 6の飽和フルオロ炭化水素基もしくはクロロフルオロ炭化水素基、または炭素数 $1\sim3$ の炭化水素基を表す)で表されるジョウ素化合物の存在下にラジカル重合し、フッ化ビニリデン単位40 ~7 0 モル%、テトラフルオロエチレン単位10 ~2 5 モル%、パーフルオロメチルビニルエーテル単位20 ~3 5 モル%を含み、共重合体に対して0.05 ~2 重量%のヨウ素を含有しするフッ素ゴム共重合体であって、加硫したのちの

ASTM D1329におけるTR試験においてTR70が $-20\sim-30$ $\mathbb C$ 、かつフューエルC:メタノール=15:85 重量比からなる混合液に40 $\mathbb C$ \times 70時間浸漬したのちの体積変化率が $8\sim18\%$ であるフッ素ゴム共重合体である

【選択図】

なし

特願2002-215533

出願人履歴情報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月22日

住 所

新規登録

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

ダイキン工業株式会社